

SÉRIE A, N° 2125

N° D'ORDRE :
2994

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR JEAN DEVAUX

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ABSORPTION DES RAYONS X
PAR LA MATIÈRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14 décembre 1945 devant la Commission d'Examen.

MM. MAUGUIN, *Président.*
PASCAL, } *Examineurs.*
WYART, }

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

1947

SÉRIE A, N° 2125

N° D'ORDRE :

2994

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR JEAN DEVAUX

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ABSORPTION DES RAYONS X
PAR LA MATIÈRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14 décembre 1945 devant la Commission d'Examen.

MM. MAUGUIN, *Président.*

PASCAL,

WYART,

} *Examineurs.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

1947

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. PAUL MONTEL.

PROFESSEURS

P. MONTEL.....	T	Théorie des fonctions.	DUPONT.....	T	Théories chimiques.
L. BLARINGHEM...	T	Botanique.	LANQUINE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.	BARRABÉ.....		Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. MICHEL-LÉVY...	T	Pétrographie.	F. PERRIN.....		Théories physiques.
A. DENJOY.....	T	Géométrie supérieure.	VAVON.....	T	Analyses et mesures chimiques.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	G. DARMOIS.....	T	Mathématiques générales.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	CHATTON.....	T	Biologie maritime.
A. DEBIERNE.....	T	Electronique et Radioactivité.	AUBEL.....		Chimie biologique.
M. JAVILLIER.....	T	Chimie biologique.	JACQUES BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.
ROBERT LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	M ^{me} JOLIO-CURIE.		Physique générale et Radioactivité.
HENRI VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.	PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CH. JACOB.....	T	Géologie.	CABANNES.....	T	Recherches physiques.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.	GRASSÉ.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	PRÉVOST.....		Chimie organique.
E. ESCLANGON.....	T	Astronomie.	BOULIGAND.....		Mathématiques.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	CHAUDRON.....		Chimie.
H. BÉGHIN.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	WYART.....		Minéralogie.
FOCH.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	TEISSIER.....		Zoologie.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	MANGENOT.....		Biologie végétale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	P. AUGER.....		Physique quantique et Relativité.
CHRÉTIEN.....		Optique appliquée.	MONNIER.....		Physiologie générale.
JOB.....		Chimie générale.	PIVETEAU.....		Géologie.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	ROCARD.....		Physique.
VILLEY.....	T	Mécanique appliquée.	H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
GARNIER.....	T	Application de l'Analyse à la Géométrie.	LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.	LERAY.....		Mécanique théor. des fluides.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.	FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	COULOMB.....	T	Physique du Globe.
TOUSSAINT.....		Technique aéronautique.	M ^{lle} COUSIN.....		Biologie animale (P. C. B.).
M. CURIE.....		Physique (P. C. B.).	CHRÉTIEN.....		Analyse et mesures chimiques.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	DRACH.....		Évolution des êtres organisés.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique.	CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
GAULT.....	T	Chimie appliquée.	EPHRUSSI.....	T	Génétique.
CROZE.....	T	Physique théorique et Physique céleste.	WURMSER.....	T	Biologie physicochimique.
			KASTLER.....		Physique.

Secrétaire..... C. MONIER.



PREMIÈRE PARTIE

CONSTITUTION DE LA FLORE DE LA MÈRE DE L'ANCIENNETÉ
DES ANCIENS PAR LA MATIÈRE

A MON MAÎTRE

MONSIEUR CH. MAUGUIN

Témoignage de profonde reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA MESURE DE L'ABSORPTION DES RAYONS X PAR LA MATIÈRE

SOMMAIRE. — 1° *Le premier chapitre de ce travail rappelle la théorie du phénomène de l'absorption des rayons X par la matière de cette étude théorique découle la nécessité absolue d'utiliser un rayonnement strictement monochromatique pour avoir des mesures précises. La discussion qui suit permet de fixer les conditions d'emploi d'un monochromateur à lame cristalline.*

Méthode habituelle de mesure : mesures successives de l'intensité du rayonnement X sans échantillon et avec celui-ci; inconvénients de cette technique. Exemple de mesures.

2° *Description de notre méthode permettant la mesure directe du rapport des intensités X avant et après l'échantillon examiné. L'échantillon est placé entre deux chambres d'ionisation dont les tensions sont de signes opposés; le réglage de la sensibilité de la première chambre permet d'amener, pour un échantillon donné, la somme des courants d'ionisation dans les deux chambres à être nulle; le zéro est observé à l'aide d'un amplificateur comprenant une lampe électromètre.*

Détails de réalisation pratique de l'appareil. Étalonnage et méthode à employer pour effectuer une mesure. Approximation des résultats.

3° *Résultats obtenus par une série de mesures sur des liquides organiques. Application à la détermination des coefficients d'absorption massiques de l'hydrogène, du carbone, de l'oxygène et de l'azote pour les longueurs d'onde $K\alpha$ du cuivre et du molybdène. Utilisation des coefficients trouvés à l'analyse des corps organiques.*

4° *Application de la méthode à l'étude point par point de la composition d'un alliage binaire en lame mince d'épaisseur connue.*

5° *Détermination, dans le cas d'un corps pur d'épaisseur constante, de l'épaisseur réelle du métal.*

6° *Mesure de l'épaisseur d'une lame mince d'un corps homogène, ou mesure de l'épaisseur d'un dépôt de composition connue sur un support dont on a, au préalable, mesuré l'absorption.*

7° *Enfin la mesure des noircissements photographiques est une autre application de l'appareil qui présente un intérêt particulièrement important dans le cas des grandes densités photographiques, là où les mesures photométriques sont totalement dépourvues de sensibilité.*

Introduction.

La rareté des documents précis, des renseignements numériques, concernant la mesure des coefficients d'absorption des rayons X pour les différents éléments, nous a incité à étudier et à réaliser un

appareil commode permettant d'effectuer rapidement de telles mesures avec une précision satisfaisante.

Les résultats obtenus dans de nombreuses déterminations nous ont permis de vérifier, dans la plupart des cas, l'exactitude de la loi d'additivité des coefficients d'absorption, généralement admise.

Les seules données expérimentales dont nous avons pu prendre connaissance, données qui semblent comporter une approximation suffisante, sont celles puisées par Allen à des sources diverses, rassemblées par lui et publiées par Compton et Allison [1].

Mais ces mesures ont été obtenues par des auteurs divers ayant opéré avec des appareils différents, de sorte qu'on ignore, par cela même, à quel degré de précision on peut se fier dans l'étude de ces résultats.

Par ailleurs, le tableau publié par Bragg [2], relatif à tous les éléments, paraît plus théorique qu'expérimental.

Dans ces conditions, il nous a paru opportun de reprendre la question et d'effectuer un grand nombre de mesures de contrôle et de recherche avec un même appareil, de manière à obtenir des résultats comparables entre eux avec des approximations d'un même ordre de grandeur.

L'appareil que nous avons étudié et réalisé à cet effet, nous a permis de faire des mesures nombreuses et de bonne précision. Grâce au dispositif adopté on élimine pratiquement l'influence gênante des variations d'intensité du faisceau X incident par l'emploi efficace d'une méthode de zéro. L'usage constant du monochromateur de Johansson [3], dispositif à lame de quartz taillée et courbée, nous assurait un faisceau strictement monochromatique et de très grande intensité.

Le dispositif choisi nous a permis de mesurer les coefficients d'absorption massiques de l'hydrogène, du carbone, de l'azote et de l'oxygène pour les longueurs d'onde des rayonnements $K\alpha$ du cuivre et du molybdène, à partir de l'absorption par des composés organiques liquides. Nous avons, en outre, fait usage du même appareil pour des mesures d'épaisseur de substances ayant un coefficient d'absorption connu.

Pour la commodité de notre exposé, nous le divisons en quatre chapitres :

- I. — Théorie de l'absorption.
- II. — Description et emploi de l'appareil.
- III. — Application à la mesure des coefficients d'absorption des liquides.
- IV. — Applications diverses.

Ce travail a été exécuté de 1942 à 1945 au Laboratoire d'Essais du Conservatoire national des Arts et Métiers, sous la direction de M. André Guinier.

Nous prions M. André Guinier, Directeur adjoint du Laboratoire d'Essais, chargé de cours au Conservatoire national des Arts et Métiers, de bien vouloir accepter l'expression de notre respectueuse et

profonde gratitude pour la direction qu'il a donnée à nos recherches et l'intérêt qu'il n'a cessé de nous témoigner.

Nous tenons à exprimer à M. G.-A. Boutry, Directeur du Laboratoire d'Essais, Professeur au Conservatoire national des Arts et Métiers, notre reconnaissance pour l'accueil qu'il nous a réservé dans ses Laboratoires.

Qu'il nous soit permis également de remercier ici le personnel du Laboratoire d'Essais à l'expérience duquel nous avons souvent eu recours pendant ces quatre années, et tout particulièrement M. Fallot, Chef du Service de Métrologie, dans le Laboratoire duquel nous avons pu faire effectuer les mesures très précises de longueurs et de densités dont nous avons un absolu besoin.

CHAPITRE PREMIER.

THÉORIE DE L'ABSORPTION.

On sait qu'un faisceau de rayons X s'affaiblit en traversant la matière et que l'absorption qu'il subit dépend de la nature des éléments traversés et de la qualité du rayonnement incident.

1. Définition des coefficients d'absorption.

Considérons un faisceau de rayons X monochromatique et d'intensité I traversant normalement un échantillon absorbant d'épaisseur infinitésimale dx . Après passage à travers le corps absorbant, l'intensité du rayonnement sera diminuée d'une quantité dI . On aura donc, en appliquant la loi générale qui régit l'absorption de toutes les radiations, la relation fondamentale

$$(1.1) \quad \frac{dI}{I} = -\mu dx,$$

où l'on suppose que la fraction du rayonnement incident qui est absorbée est proportionnelle à l'épaisseur de la couche de matière absorbante, μ est le coefficient de proportionnalité, il est fonction de la nature de l'absorbant et de la longueur d'onde du rayonnement : c'est le *coefficient d'absorption linéaire* de la substance pour la longueur d'onde considérée. Son équation aux dimensions est L^{-1} .

Si nous considérons une faisceau de 1 cm^2 de section, le coefficient d'absorption linéaire représentera la fraction de l'énergie de ce faisceau qui est absorbée par 1 cm^3 de matière traversée; mais il est généralement plus important de connaître la fraction d'énergie absorbée quand un faisceau

de 1 cm² de section traverse 1 g de la matière. En effet, le *coefficient d'absorption massique* μ_m ainsi défini est, en première approximation, indépendant de l'état physique et chimique de l'absorbant.

On aura

$$(1.2) \quad \frac{dI}{I} = -\mu_m dm = -\mu_m \rho dx,$$

où ρ est la densité de la matière et dm le poids en grammes de la matière traversée.

Le coefficient d'absorption massique est celui que nous emploierons par la suite, nous le noterons désormais μ sans l'affecter d'aucun indice. L'équation aux dimensions de μ est $M^{-1}.L^2$.

La relation qui lie les coefficients linéaire et massique est

$$(1.3) \quad \mu = \frac{\mu_{at}}{\rho}.$$

On a souvent besoin, dans les calculs, de connaître la quantité d'énergie absorbée par un atome. Si μ représente le coefficient d'absorption massique d'un élément et n le nombre d'atomes contenus dans une masse de 1 g de cet élément, le *coefficient d'absorption atomique* μ_{at} sera donné par la relation

$$(1.4) \quad \mu_{at} = \frac{\mu}{n} = \mu \frac{A}{N}$$

où A est la masse atomique de l'élément considéré et N le nombre d'Avogadro; A/N représente donc la masse d'un atome.

Si le coefficient d'absorption massique μ est constant, c'est-à-dire s'il ne dépend pas de l'épaisseur de matière traversée, on a en intégrant l'équation (1.2) pour une épaisseur finie x de l'absorbant

$$(1.5) \quad \int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^x -\mu \rho dx;$$

$$\text{Log}_e I - \text{Log}_e I_0 = -\mu \rho x,$$

où I_0 représente l'intensité du rayonnement incident ($x=0$) et I l'intensité du rayonnement après avoir traversé une épaisseur x de matière.

On peut écrire également l'expression (1.5) sous la forme :

$$(1.6) \quad \frac{I}{I_0} = e^{-\mu \rho x}.$$

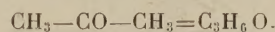
Nous n'avons considéré, jusqu'à présent, que le cas d'un échantillon composé d'une seule sorte d'atomes, mais on admet généralement que les coefficients d'absorption massiques ou atomiques des éléments formant un corps composé s'additionnent arithmétiquement. C'est d'ailleurs ce que

les mesures que nous avons faites nous ont permis de vérifier, avec une approximation satisfaisante, pour un grand nombre de corps.

On peut ainsi définir un *coefficient d'absorption moléculaire*

$$(1.7) \quad \mu_{mol} = \sum A_a (\mu_{at})_a,$$

où A_a est le nombre d'atomes a entrant dans la molécule. Par exemple, pour l'acétone



on aura

$$(\mu_{mol})_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = 3(\mu_{at})_{\text{C}} + 6(\mu_{at})_{\text{H}} + (\mu_{at})_{\text{O}}.$$

On aura pour le coefficient d'absorption massique d'un composé une formule analogue, puisque

$$\mu = \mu_{at} \frac{N}{A}.$$

Dès lors, on peut écrire la relation

$$(1.8) \quad \mu = \sum p_i \mu_i,$$

dans laquelle μ_i est le coefficient d'absorption massique d'un élément i et p_i sa proportion en poids dans 1 g du composé considéré.

2. Nature de l'absorption.

Le phénomène de l'absorption des rayons X par la matière peut être considéré comme résultant de la superposition de deux processus différents qui sont :

1° *L'absorption photoélectrique* ou absorption vraie ou encore absorption de *fluorescence* dans laquelle l'énergie d'un quantum de rayonnement incident est transformée, partie en énergie cinétique d'un électron éjecté, partie en accroissement de l'énergie potentielle d'un atome excité;

2° Les atomes frappés par les rayons X réémettent un rayonnement X dans toutes les directions, c'est le phénomène de diffusion. Il se décompose en *diffusion Compton* ou *incohérente* avec changement de longueur d'onde et en *diffusion cohérente* sans changement de longueur d'onde. L'effet total de la diffusion est exprimé par le coefficient σ .

Le coefficient d'absorption massique μ a donc pour valeur :

$$(1.9) \quad \mu = \tau + \sigma.$$

3. Mesure de μ .

La variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde est représentée schéma-

tiquement sur la figure 1. Entre chaque discontinuité, l'absorption croît à peu près comme le cube de la longueur d'onde.

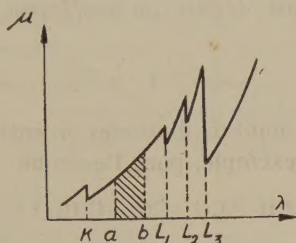


Fig. 1.

Prenons, à titre d'exemple, l'absorption par le mica en appliquant la formule empirique établie par Williams [4] qui donne le coefficient d'absorption linéaire en fonction de la longueur d'onde pour des longueurs d'onde comprises entre 0,4 et 2,3 Å.

$$(I.10) \quad \mu_l = 36,56 \lambda^{2,76} \quad (\lambda \text{ en } \text{\AA}).$$

Voyons l'erreur que l'on commettrait si, au lieu d'une longueur d'onde monochromatique $\lambda_m = 0,62 \text{ \AA}$, on utilisait une bande de longueurs d'onde comprises entre $\lambda_1 = 0,60$ et $\lambda_2 = 0,64 \text{ \AA}$,

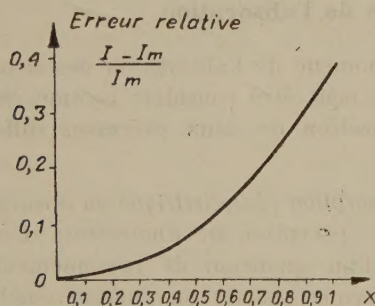


Fig. 2.

l'intensité incidente I_0 étant constante dans l'intervalle considéré. (Ce cas est théorique car il n'est pas possible expérimentalement d'isoler ainsi une bande de longueurs d'onde, le cas pratique est beaucoup plus complexe, les limites n'étant pas définies aussi nettement. Nous avons choisi ces longueurs d'onde pour notre exemple car elles correspondent pratiquement à une intensité à peu près constante en utilisant le fond continu d'un tube à anticathode de tungstène avec une tension de 25 kV [5].)

Si dI_0 est l'intensité incidente pour l'intervalle de longueur d'onde $d\lambda$, comme on la suppose constante dans tout l'intervalle $\lambda_1 \lambda_2$, on aura

$$(I.11) \quad I_0 = \frac{dI_0}{d\lambda} (\lambda_2 - \lambda_1) = 1,$$

en prenant l'intensité incidente totale égale à l'unité.

L'intensité transmise après absorption à travers un écran de mica d'épaisseur x cm pour un intervalle de longueur d'onde $d\lambda$ est

$$(I.12) \quad dI = dI_0 e^{-\mu_l x} = \frac{d\lambda}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-(36,56 \lambda^{2,76})x}.$$

et l'intensité totale pour la bande considérée

$$(I.13) \quad I = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} dI = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} e^{-(36,56 \lambda^{2,76})x} d\lambda.$$

D'autre part, supposons que toute l'intensité incidente ($I_0 = 1$) soit concentrée à la longueur d'onde unique $\lambda_m = 0,62 \text{ \AA}$, dans ce cas, l'intensité, après absorption par l'écran de mica, est

$$(I.14) \quad I_m = e^{-\mu_l x} = e^{-9,772x} = (0,00057)^x.$$

Nous avons calculé graphiquement l'intégrale (I.13) pour un certain nombre de valeurs de x et nous reproduisons sur la figure 2 la courbe représentant l'erreur relative $\frac{I - I_m}{I_m}$ en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

4. Mesure de l'absorption.

L'exemple précédent nous montre qu'il faut, pour faire des mesures d'absorption précises, utiliser un rayonnement monochromatique. La méthode, employée autrefois, dans laquelle on se sert d'un rayonnement filtré, est donc à rejeter. Elle conduit, en effet, à des résultats d'une interprétation très délicate, car, non seulement la bande passante est assez large, mais encore l'intensité n'est pas la même pour toutes les longueurs d'onde transmises.

La meilleure méthode est donc celle qui consiste à se servir d'un monochromateur utilisant la réflexion sélective des rayons X par les plans réticulaires d'un cristal.

L'emploi d'un monochromateur exige toutefois des précautions spéciales, car la réflexion sur les plans d'intervalle interréticulaire d obéissant à la loi de Bragg :

$$(I.15) \quad n\lambda = 2d \sin \theta,$$

on obtient, pour une valeur fixe de l'angle de réflexion θ , des rayons diffractés non seulement de longueur d'onde λ , mais aussi des harmoniques $\frac{\lambda}{2}, \frac{\lambda}{3}$, etc.

Il est donc indispensable de faire fonctionner le tube à rayons X à un potentiel assez bas pour

que les rayonnements de longueur d'onde $\frac{\lambda}{2}$ et, *a fortiori*, $\frac{\lambda}{3}$, etc., qui se réfléchissent pour le même angle de Bragg sur la lame cristalline, ne soient pas émis par l'anticathode du tube. En effet, les harmoniques réfléchis par le cristal du monochromateur sont des radiations provenant du fond continu émis par le tube en même temps que les raies caractéristiques du métal formant l'anticathode, et l'on sait que ce rayonnement « blanc » a une limite inférieure qui est donnée par la relation quantique

$$(I.16) \quad h\nu_m = \frac{hc}{\lambda_m} = eV,$$

où h est la constante de Planck, ν_m et λ_m respectivement la fréquence et la longueur d'onde limites, eV l'énergie de l'électron.

Pour que la longueur d'onde $\frac{\lambda}{2}$ ne soit pas émise par le tube, il suffit donc que le potentiel d'accélération des électrons soit inférieur à la valeur

$$(I.17) \quad V_{\max} = \frac{12,34}{\frac{\lambda}{2}},$$

où V est exprimé en kilovolts et λ en angströms.

Par exemple, pour une anticathode de cuivre, on a :

$$\lambda_{K\alpha} = 1,54 \text{ Å}, \quad V_{\max} = \frac{12,34}{0,77} = 16 \text{ kV},$$

pour une anticathode de molybdène :

$$\lambda_{K\alpha} = 0,71 \text{ Å}, \quad V_{\max} = \frac{12,34}{0,355} = 35 \text{ kV}.$$

Nous avons mesuré l'influence de la proportion d'harmonique $\frac{\lambda}{2}$ présente dans le rayonnement d'un tube scellé à anticathode de cuivre sous une tension de 23 kV, tension pour laquelle l'harmonique $\frac{\lambda}{3}$ n'existe pas. [En effet $12,34 : (1,54/3) = 24 \text{ kV}$].

Pour cela, nous avons comparé l'affaiblissement du faisceau par deux écrans, l'un d'aluminium, l'autre de cuivre, d'épaisseurs connues. Le choix de ces écrans a été déterminé par le fait que pour l'écran de cuivre la discontinuité d'absorption K se trouve entre les longueurs d'onde λ et $\frac{\lambda}{2}$, alors qu'il n'y a pas de discontinuité entre ces valeurs pour l'écran d'aluminium.

Le Tableau I donne les valeurs des coefficients d'absorption massiques pour les longueurs d'onde $\lambda_{CuK\alpha}$ et $\frac{\lambda}{2}$ ainsi que les poids p par unité de surface, des écrans utilisés.

TABLEAU I.

	Écrans	
	de cuivre.	d'aluminium.
$\lambda_{CuK\alpha} \dots \dots \dots$	$\mu_1 = 50,9$	$\mu_2 = 49,0$
$\frac{\lambda}{2} \dots \dots \dots$	$\mu'_1 = 65$	$\mu'_2 = 6,6$
$p \text{ g : cm}^2 \dots \dots \dots$	$p_1 = 0,137$	$p_2 = 0,142$ $p'_2 = 0,369$

En rayonnement monochromatique λ , le rapport des intensités du rayonnement X avant et après l'écran est donné par

$$(I.18) \quad \frac{I}{I_0} = e^{-\mu_1 p_1} = e^{-\mu_2 p_2},$$

les épaisseurs des écrans ayant été choisies de telle façon que leur absorption soit la même pour $\lambda_{CuK\alpha}$.

Si maintenant nous considérons un faisceau incident comprenant un rayonnement de longueur d'onde λ , d'intensité I_0 et un rayonnement de longueur d'onde $\frac{\lambda}{2}$ dont l'intensité I'_0 , faible par rapport à I_0 , est donnée par

$$(I.19) \quad I'_0 = KI_0,$$

si $I + I'$ représente l'intensité du faisceau après passage à travers l'écran, on a

$$(I.20) \quad \frac{I + I'}{I_0} = e^{-\mu_1 p_1} + K e^{-\mu'_1 p_1} = e^{-\mu_2 p_2} + K e^{-\mu'_2 p'_2},$$

p'_2 étant le nouveau poids par unité de surface de l'écran d'aluminium donnant lieu à la même absorption que l'écran de cuivre.

Les valeurs numériques données dans le Tableau I permettent de résoudre cette équation par rapport à K . On a

$$e^{-50,9 \times 0,137} + K e^{-65 \times 0,137} = e^{-49,0 \times 0,369} + K e^{-6,6 \times 0,369}.$$

On en tire, en négligeant le premier terme du second membre

$$K = 0,01.$$

Si la chambre d'ionisation avait la même sensibilité pour les photons X de longueur d'onde λ et $\frac{\lambda}{2}$, K représenterait la proportion d'harmonique contenue dans le faisceau de rayons X utilisé; en réalité, ce coefficient représente le rapport de leurs actions ionisantes, c'est-à-dire le point de vue important pour les mesures.

Voyons maintenant l'ordre de grandeur de l'erreur que nous pourrions commettre sur une mesure de coefficient d'absorption en travaillant dans ces conditions. D'après les données précédentes, on voit que l'épaisseur d'aluminium produisant le même affaiblissement du faisceau qu'un écran de cuivre donné est passée de $0,142/2,7 = 0,0525$ cm à $0,369/2,7 = 0,1366$ cm, c'est-à-dire a varié du simple au double.

L'erreur serait bien moindre si l'un des deux écrans n'avait pas sa discontinuité d'absorption située entre λ et $\frac{\lambda}{2}$; néanmoins elle serait encore appréciable et l'on trouverait pour une substance donnée un coefficient d'absorption qui dépendrait de l'épaisseur de l'échantillon examiné.

Supposons, à titre d'exemple, que nous ayons un écran laissant passer $1/50^e$ du rayonnement incident de longueur d'onde λ ; on aura

$$\frac{I}{I_0} = e^{-3,91}.$$

Supposons, en outre, que dans l'intervalle considéré, il n'y ait pas de discontinuité d'absorption et que le coefficient d'absorption γ varie proportionnellement au cube de la longueur d'onde

$$\mu = A \lambda^3 \quad \text{et} \quad \mu' = A \left(\frac{\lambda}{2}\right)^3 = \frac{\mu}{8},$$

donc

$$\frac{I + I'}{I_0} = e^{-3,91} + 0,01 e^{-\frac{3,91}{8}} = \frac{2,6}{100} \quad \text{et} \quad \frac{I}{I_0} = \frac{2}{100},$$

d'où

$$\frac{I + I'}{I} = 1,3.$$

L'erreur relative sera donnée par

$$\frac{\mu - \mu'}{\mu};$$

comme

$$\mu = \frac{\text{Log}_e I_0 - \text{Log}_e I}{\rho x} \quad \text{et} \quad \mu' = \frac{\text{Log}_e I_0 - \text{Log}_e (I + I')}{\rho x},$$

on a

$$\frac{\mu - \mu'}{\mu} = \frac{\text{Log}_e \frac{I + I'}{I}}{\text{Log}_e \frac{I_0}{I}} = \frac{\text{Log}_e 1,3}{\text{Log}_e 50} = 0,067,$$

soit une erreur d'environ 7 % sur la valeur de μ trouvée.

Nous avons reporté sur le graphique (fig. 3) les valeurs de $\frac{\mu - \mu'}{100 \mu}$, c'est-à-dire l'erreur en pour 100 en fonction de $\frac{I_0}{I}$ pris avec une échelle logarithmique;

on voit que si l'absorbant laisse passer la moitié du rayonnement incident, l'erreur sur la mesure de μ est encore de 1 % pour une valeur de $K = 0,01$.

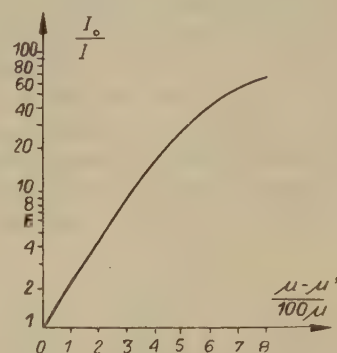


Fig. 3.

Ceci montre donc la nécessité absolue, pour faire des mesures précises, de travailler constamment avec un potentiel d'accélération des électrons inférieur à celui d'excitation de l'harmonique $\frac{\lambda}{2}$.

5. Utilisation d'un monochromateur à lame courbe.

Les considérations précédentes nous ont amené à n'utiliser que des tensions assez basses; or, pour de telles tensions, un monochromateur à lame plane donne un faisceau diffracté d'intensité faible, ce qui conduit à l'utilisation d'appareils de mesure excessivement sensibles, donc d'emploi délicat.

Pour nous affranchir autant que possible de cette sujétion, nous avons utilisé le monochromateur à lame de quartz courbée de Johansson [6], qui présente l'avantage, par rapport au monochromateur plan de Bragg, d'utiliser le rayonnement émis par l'anti-

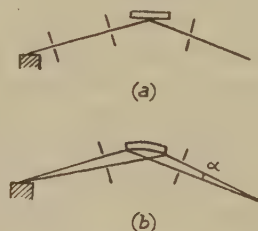


Fig. 4.

cathode sous un angle solide assez grand de l'ordre de 3^e , au lieu du pinceau très étroit, limité par les deux fentes utilisé dans le montage avec cristal plan. La figure 4 montre le chemin parcouru par le faisceau de rayons X en (a) dans un montage à

monochromateur plan, en (b) dans un monochromateur à lame courbe.

Malgré la convergence du faisceau dans l'absorbant, du fait que l'angle α est petit (3°), on peut quand même, sans introduire d'erreur appréciable, appliquer les formules établies précédemment pour un faisceau parallèle. En effet, la différence du chemin parcouru dans l'absorbant par les rayons les plus obliques et par les rayons normaux est, si l est la longueur suivant la normale, et $l + \Delta l$ la longueur oblique

$$(I.21) \quad \Delta l = l \left(\frac{1}{\cos \frac{\alpha}{2}} - 1 \right) = 0,0004 l.$$

On voit donc que l'on commet une erreur relative de beaucoup inférieure à $4/10\,000$ en appliquant sans correction les formules précédentes.

6. Place de l'absorbant.

Moseley et Darwin [7], puis Woo [8] ont montré qu'aucune différence appréciable dans les mesures des coefficients d'absorption n'est constatée lorsqu'on place l'absorbant avant ou après le monochromateur.

Par contre, il ne faut pas placer l'échantillon contre la fenêtre de la chambre d'ionisation, car on ne mesurerait plus dans ce cas l'absorption totale. En effet, une partie appréciable de la radiation diffusée entrerait dans la chambre.

Avec le monochromateur à lame courbe, pour que, dans le plan horizontal, ne pénètrent dans la chambre que les rayons diffusés dans la direction du faisceau incident, il suffit de placer l'échantillon avant la focalisation et de disposer une fente étroite f_1 qui limite le faisceau sans le toucher, juste au point de focalisation, comme il est indiqué sur la figure 5.

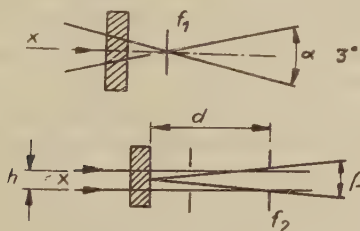


Fig. 5 et 6.

Dans le plan vertical, la marche des rayons X est montrée sur la figure 6; en plaçant la fente f_2 le plus loin possible de l'échantillon, c'est-à-dire sur la fenêtre même de la chambre d'ionisation, on a un angle de diffusion β assez petit.

7. Méthode de mesure.

La méthode classique de mesure des coefficients d'absorption consiste à mesurer successivement l'intensité du faisceau sans absorbant (mesure de I_0) puis à interposer l'absorbant entre le tube et la chambre d'ionisation et à mesurer à nouveau l'intensité (mesure de I). Cette méthode est longue, puisqu'elle exige au moins trois mesures successives de l'intensité (une nouvelle mesure de I_0 est en effet nécessaire pour vérification); d'autre part, elle a le grave inconvénient de supposer implicitement que l'intensité du rayonnement X émis par le tube n'a pas varié pendant les quelques minutes nécessaires à la mesure.

Nous avons fait des mesures par cette méthode en employant deux procédés différents.

1° Nous utilisons un électromètre de Lindemann monté comme indiqué sur la figure 7 où ρ_1 et ρ_2 sont des résistances permettant de régler la sensibilité et ρ_3 un potentiomètre pour ajuster le zéro.

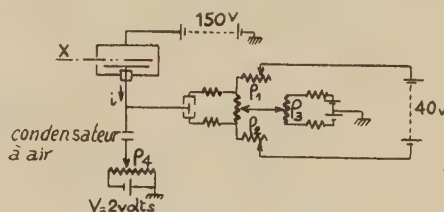


Fig. 7.

On mesure le temps t nécessaire au déplacement du curseur du potentiomètre ρ_4 d'un bout à l'autre de sa course; ce temps est inversement proportionnel au courant passant dans la chambre d'ionisation. En effet, si i est ce courant, la charge accumulée sur l'aiguille est

$$q = it.$$

D'autre part, la charge prise par l'armature du condensateur C est

$$q' = C v.$$

Pour que l'aiguille reste au zéro, il faut que l'on ait à tout instant

$$|q| = |q'|,$$

c'est-à-dire

$$i = \frac{C v}{t}.$$

On aura donc

$$\frac{i_0}{i} = \frac{t}{t_0}.$$

Une série de mesures faites par cette méthode nous a donné comme valeurs extrêmes de $\frac{I_0}{I}$ (correspondant à l'interposition d'un écran d'aluminium de $\frac{7}{100}$ de millimètre d'épaisseur sur le trajet des rayons X) 2,45 et 2,60. Donc

$$\mu \rho x = \text{Log}_e \frac{I_0}{I} = 0,895 \text{ et } 0,953.$$

comme

$$\rho = 2,70 \text{ et } x = 0,007 \text{ cm, } \rho x = 0,0189,$$

d'où

$$\mu_{Al} = 47,3 \text{ et } 50,5,$$

soit une erreur relative de $\pm 2\%$ par rapport à la valeur (49,0) donnée par Allen [1] comme coefficient d'absorption massique de l'aluminium pour la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre.

2° Nous avons fait également des mesures en utilisant le dispositif représenté figure 8 dans lequel

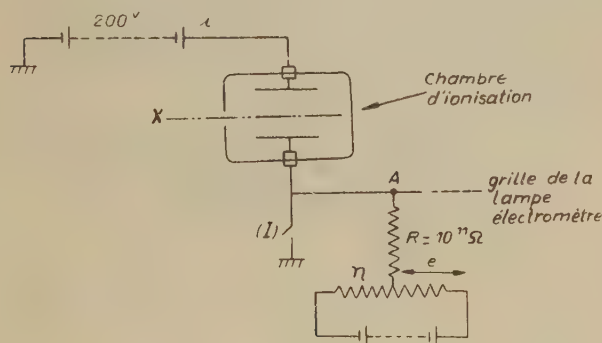


Fig. 8.

nous avons remplacé l'électromètre par une lampe électromètre que nous faisons fonctionner à potentiel de grille constant. On oppose, pour cela, une différence de potentiel e au moyen d'un potentiomètre π de façon que

$$e = iR,$$

i étant le courant d'ionisation. Ainsi le potentiel au point A ne varie pas quand on met celui-ci à la masse au moyen de l'interrupteur (1). Le potentiel du point A est observé au moyen d'une lampe électromètre et d'un amplificateur à courant continu du modèle décrit au chapitre suivant. D'autre part, des précautions spéciales avaient été prises pour avoir une bonne stabilité du tube à rayons X : alimentation du générateur haute tension par un transformateur à fer saturé et chauffage du filament avec un accumulateur.

Une série de mesure faites en interposant sur le trajet des rayons X un écran de cellophane [écran

appelé (2°) au chapitre suivant] nous a donné les valeurs extrêmes 1,295 et 1,302 pour $\frac{e_0}{e}$ soit 0,258 et 0,264 pour μx , ce qui fait une erreur relative de 2 %.

Étant donnée la précision faible des mesures faites par cette méthode, nous avons mis au point une méthode permettant de faire une mesure directe du rapport $\frac{I_0}{I}$ qui ne dépende pas, dans une large mesure, de la valeur de I_0 , donc, qui soit absolument indépendant des variations d'intensité du rayonnement X émis par le tube qui pourraient se produire au cours de la mesure.

C'est la description de cet appareil qui va faire l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE II.

DESCRIPTION ET EMPLOI DE L'APPAREIL.

L'appareil se compose essentiellement d'un monochromateur, de deux chambres d'ionisation, d'une lampe électromètre et d'un amplificateur à courant continu.

1. Principe.

Le faisceau de rayons X, après s'être « réfléchi » sur la lame cristalline du monochromateur, traverse deux chambres d'ionisation entre lesquelles est intercalé l'absorbant à examiner. Les tensions appliquées aux deux chambres d'ionisation sont de signes opposés, afin que les courants d'ionisation soient de sens inverse.

La chambre qui reçoit le faisceau directement à la sortie du monochromateur est peu sensible et sa sensibilité est d'ailleurs réglable; l'autre, celle qui reçoit le faisceau affaibli, est au contraire très sensible (remplie d'air ou d'argon).

Pour une sensibilité donnée de la chambre réglable, il existe un absorbant tel que le rapport des intensités X, avant et après absorption, provoque dans les deux chambres des courants d'ionisation égaux et de sens contraires. Le courant résultant de ces deux courants d'ionisation passe dans une grande résistance et la différence de potentiel aux bornes de cette résistance est mesurée au moyen d'une lampe électromètre et d'un amplificateur à courant continu.

Ainsi, quand les deux chambres sont équilibrées, la différence de potentiel aux bornes de la résistance

est nulle, et le galvanomètre ne dévie pas quand on intercepte le faisceau de rayons X.

La figure 9 représente une vue d'ensemble de l'appareil.

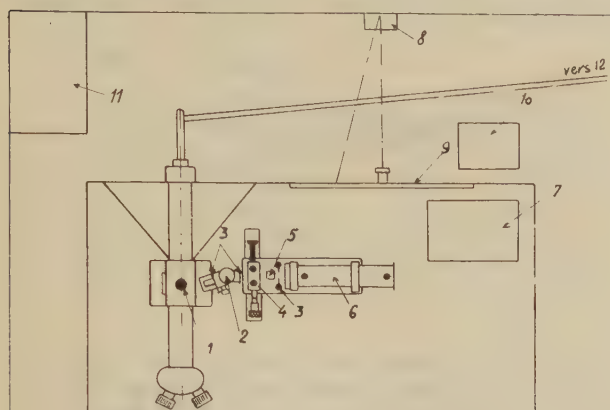


Fig. 9. — 1, tube à rayons X; 2, monochromateur; 3, fentes; 4, chambre réglable; 5, échantillon; 6, chambre fixe; 7, amplificateur; 8, galvanomètre; 9, échelle du galvanomètre; 10, accus 10 V; 11, accus 400 V; 12, générateur H. T.

2. Source de rayons X.

Comme source de rayons X, nous utilisons des tubes scellés *Philips* type M. U. R. à fenêtres en verre de Lindemann et anticathode de cuivre ou de molybdène. Le tube est placé horizontalement, Cette position facilite beaucoup les réglages, car le faisceau de rayons X reste dans un plan horizontal après réflexion sur le monochromateur. D'autre part, la distance du foyer du tube au monochromateur doit être bien définie, afin que celui-ci donne un faisceau monochromatique et bien focalisé. Comme le foyer du tube que nous employons est linéaire, il faut que sa plus grande dimension soit parallèle à l'axe de rotation du cristal. Cependant, comme cette dimension est de l'ordre de 1 cm, on doit en masquer une partie avec un écran de plomb pour éviter que le faisceau ne soit trop divergent en hauteur.

La figure 10 représente une coupe du faisceau de rayons X suivant un plan vertical, on y voit



Fig. 10.

en 1, 2, 3, 4, 5, les différentes fentes limitant le faisceau en hauteur; les angles ont été agrandis pour la clarté du dessin.

3. Monochromateur.

Le rayonnement émis par l'anticathode est rendu strictement monochromatique par l'emploi du monochromateur Johansson à lame de quartz taillée et courbée [6], [9]. La lame est taillée parallèlement aux plans 1010 (une des faces de la pyramide des cristaux naturels) qui ont un fort pouvoir réflecteur; c'est une lamelle à faces cylindriques de rayons $2R$ qui est ensuite placée dans une presse de rayon R ; les plans réticulaires ont alors la courbure

$$\frac{1}{R} - \frac{1}{2R} = \frac{1}{2R}.$$

Si la source de rayons X (foyer du tube) se trouve sur le cercle (C) de rayon R (fig. 11), tous les rayons

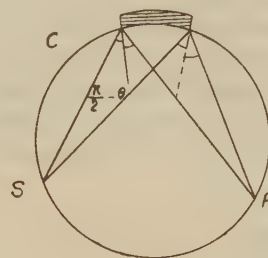


Fig. 11.

issus de ce point ayant la longueur d'onde λ se réfléchiront sur la lame sous l'angle θ et viendront converger en un autre point P du même cercle. Pour la longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$, le rayon de courbure de taille de la lame est de 600 mm, celui de la presse de 300 mm; pour la longueur d'onde $\text{MoK}\alpha$, ces rayons de courbure sont respectivement 1200 et 600 mm.

Nous avons vu au chapitre premier les raisons qui nous ont amené à employer ce dispositif. En ne dépassant pas la tension de 15 kV pour le cuivre et de 34 kV pour le molybdène, les harmoniques des raies $\text{CuK}\alpha$ et $\text{MoK}\alpha$ ne perturbent pas les mesures. D'autre part, surtout pour le molybdène, il faut faire attention à ce que le rayonnement X émis par des taches de Laue de la lame de quartz peut se trouver dans le faisceau utilisé et, du fait que ce rayonnement n'a ni la même longueur d'onde, ni la même direction que le faisceau monochromatique, il fausserait complètement les mesures s'il entraînait dans la première chambre d'ionisation. Une judicieuse disposition des fentes limitant le faisceau permet d'y remédier.

4. Chambre d'ionisation réglable.

On sait que, lorsque le champ entre les électrodes d'une chambre d'ionisation est suffisant pour qu'il y ait saturation, c'est-à-dire pour qu'il n'y ait pas recombinaison des ions formés, le courant est proportionnel au nombre p d'ions produits par seconde et par centimètre cube, à la surface S des électrodes et à la charge e de l'électron

$$(II.1) \quad i = p S e.$$

Pour faire varier la sensibilité de la chambre, c'est-à-dire pour modifier le courant i quand le rayonnement ionisant reste constant, nous avons utilisé une méthode consistant à faire varier la surface de l'électrode reliée à l'électromètre tout en conservant le champ uniforme. Ce facteur est en effet celui dont la variation est la plus commode à réaliser par un moyen mécanique.

Pour que le champ reste uniforme malgré les variations de surface de l'électrode, nous avons employé un dispositif analogue à celui de l'anneau de garde utilisé pour les condensateurs. Pour que

l'anneau de garde joue un rôle efficace, il faut que son potentiel soit le même que celui de l'électrode intérieure E ; ceci est réalisé dans nos mesures, puisque nous les faisons lorsque la différence de potentiel entre les points A et B (fig. 12) est nulle.

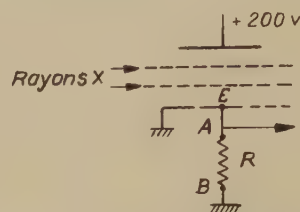


Fig. 12.

En réalité, pour une question de réalisation mécanique commode, l'anneau de garde n'est pas placé exactement dans le plan de l'électrode E , mais légèrement au-dessus; toutefois, la différence de distance est faible vis-à-vis de la distance des électrodes, le champ est ainsi pratiquement uniforme.

Réalisation pratique. — La chambre réglable (fig. 13) est formée d'un parallélépipède métallique (1)

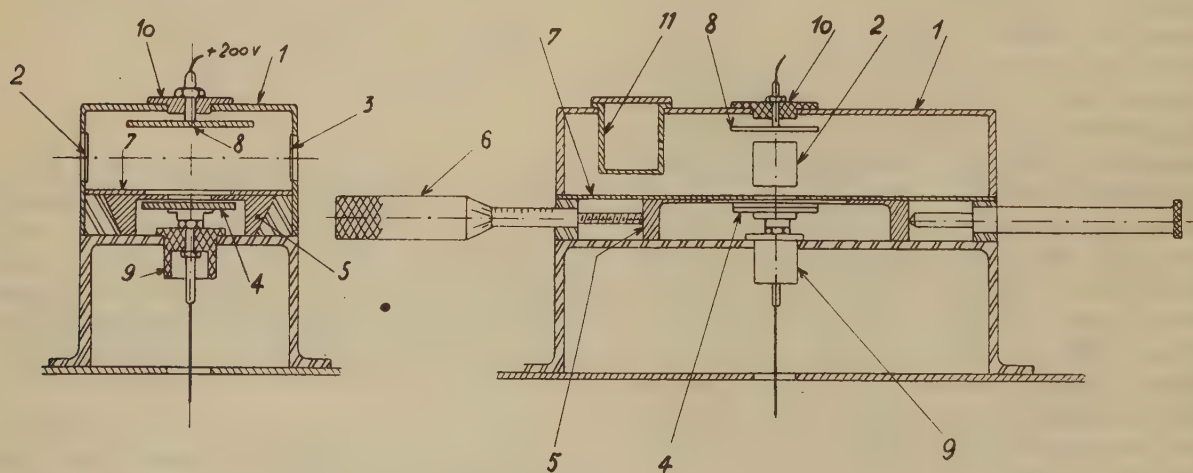


Fig. 13.

relié à la terre, percé de deux fenêtres (2) et (3) fermées par des feuilles d'aluminium de $1/100^{\circ}$ de millimètre d'épaisseur collées au « glyptal ». La variation de surface active de l'électrode collectrice d'ions (4) est obtenue par le déplacement d'un chariot à glissières (5) au moyen d'une vis micrométrique (6). Le dispositif d'anneau de garde est formée d'une plaque fixe (7) percée d'un trou rectangulaire de dimensions légèrement inférieures à celles de l'électrode, et du chariot à glissières (5)

dans lequel est découpée une ouverture en forme de triangle isocèle; le déplacement au moyen de la vis micrométrique (6) permet d'apprécier $1/50^{\circ}$ de millimètre, ce qui correspond à une variation de surface de l'électrode de $0,1 \text{ mm}^2$. La course totale de la vis est de 30 mm; les positions extrêmes correspondent à des surfaces d'électrodes respectivement de 175 et 25 mm^2 , ce qui donne un rapport de sensibilité de 7.

Les électrodes (4) et (8) sont isolées par

rapport à la masse par des coussinets (9) et (10) en « plexiglass ».

Un cylindre d'ébonite (11) contenant du « carbagel » permet de maintenir l'air sec à l'intérieur de la chambre.

5. Chambre d'ionisation.

La seconde chambre a une sensibilité constante pendant toute la durée des mesures; on peut la rendre plus ou moins sensible, suivant l'absorption de l'échantillon étudié, en la remplissant d'un mélange d'air sec et d'argon en proportions variables.

La grande sensibilité est obtenue par une longueur de 30 cm, ce qui correspond à une forte absorption

du rayonnement X; en effet, quand elle est remplie entièrement d'argon, pour la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène, la moitié du rayonnement incident est absorbée et pour la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre, les 998/1000^e.

Réalisation pratique (fig. 14). — La chambre est formée d'un cylindre de laiton formant blindage, relié à la terre, de 6 cm de diamètre, à l'intérieur duquel sont fixées les électrodes; celles-ci sont constituées par deux plaques d'acier rectifiées parallèles, celle (1) qui est reliée aux batteries d'accumulateurs est fixée au cylindre extérieur au moyen de deux pièces (2), (3) isolées au « plexiglass » et rendues étanches par vernissage au « glyptal »;

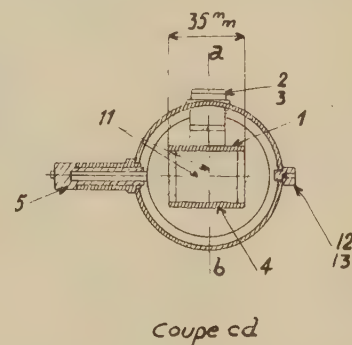
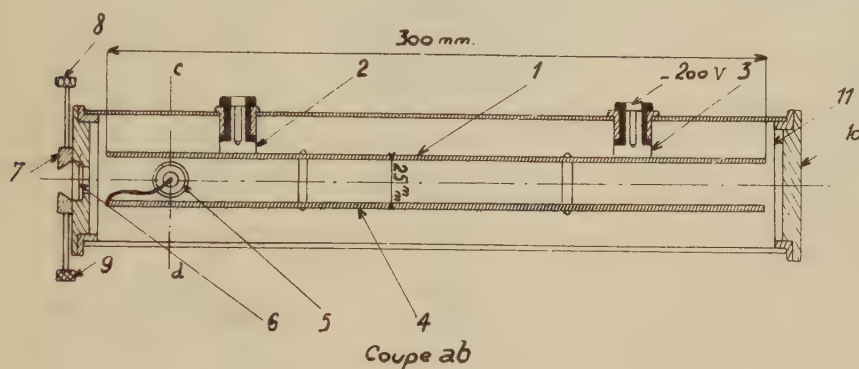


Fig. 14.

ces pièces forment prises de courant. L'électrode (4) connectée à la grille de la lampe électromètre est maintenue sur l'autre par cinq entretoises en « plexiglass », la connexion traversant le blindage est isolée par un long cylindre de « plexiglass » (5).

La fenêtre (6) par où pénètrent les rayons X dans la chambre est fermée par une feuille d'aluminium de 1/100^e de millimètre d'épaisseur, collée au « glyptal », elle est munie d'une fente (7) avec réglage indépendant de chaque lèvre, au moyen de deux vis à pas fin (8) et (9). Cette fente permet de limiter le faisceau sans le toucher et d'éviter ainsi que les rayons diffusés par l'échantillon, en dehors de l'angle solide défini par le faisceau direct ne pénètrent dans la chambre.

Le fond de la chambre (10) est démontable; sur le cylindre est fixée une croix formée de deux fils de cuivre (11); cette croix permet, par une photographie du faisceau, de centrer très exactement celui-ci et d'éviter ainsi qu'il ne touche les électrodes.

La chambre est munie également de deux ajustages (12) et (13), fermés par vis-pointeau, par lesquels on fait le remplissage d'argon, on serre ensuite les vis que l'on scelle avec de la cire.

6. Amplificateur.

Les électrodes collectrices (E), (E') (fig. 15) des deux chambres, reliées entre elles, sont connectées à la masse de l'appareil par l'intermédiaire d'une résistance (R) d'environ 10¹¹ Ω. Cette résistance peut être une résistance S. S. White ou une résistance

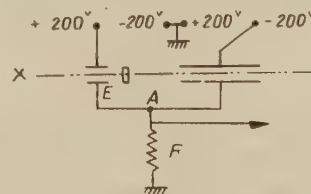


Fig. 15.

obtenue par pulvérisation cathodique d'un métal sur une tige de quartz (résistance Vodar [10]). Ces deux sortes de résistances ont, l'une et l'autre, bonne stabilité. Quand l'appareil est équilibré, il ne doit y avoir aucune variation de différence de potentiel aux bornes de la résistance (R), lorsqu'on met le faisceau de rayons X ou qu'on le supprime.

bations dues surtout à la présence près de l'appareil de la source de haute tension alimentant le tube à rayons X.

7. Porte-échantillons.

Le porte-échantillons est constitué, d'une part, d'un support permettant de fixer dans une position bien définie, normale au faisceau de rayons X, les écrans étalons que l'on substitue à l'échantillon à étudier, lors de la mesure, d'autre part, d'un support pour l'échantillon étudié.

Dans le cas des liquides, l'échantillon est placé dans une cuve fermée soit par deux lames couvrant l'objet de microscope, soit par des lames à faces parallèles en quartz. Pour la longueur d'onde $CuK\alpha$ on emploie de préférence les fenêtres en quartz. On a mesuré au service de Métrologie du Laboratoire d'Essais, l'épaisseur du cylindre contenant le liquide avec une très bonne précision (± 1 micron pour une épaisseur de 1 cm, soit $1/10\,000$); l'erreur due à la mesure de l'épaisseur de l'échantillon n'intervient donc pas dans les mesures sur les liquides.

8. Étalons d'absorption.

On ne peut se contenter de repérer la position de la vis micrométrique de réglage de la sensibilité de la première chambre pour en déduire l'absorption, car la grande différence de sensibilité des deux chambres fait que l'appareil est très sensible aux variations de conditions de l'expérience, notamment de la température.

En effet, nous avons vu par la formule (II-1), que le courant dans une chambre d'ionisation est proportionnel au nombre d'ions formés par seconde et par centimètre cube, donc, en dernière analyse, de la température et de la pression régnant dans la chambre. On doit donc, d'une part, opérer à température constante pendant la mesure, ce qui est très aisé, étant donné le temps très bref nécessaire à celle-ci. D'autre part, on comparera l'absorption à celle d'écrans étalons. On encadre l'absorption due à l'échantillon entre celles dues à deux écrans étalons et on interpôle graphiquement pour trouver l'absorption vraie.

L'étalonnage des écrans a été une partie importante de notre travail. Nous avons utilisé, pour ce faire, une méthode employée pour l'étalonnage des boîtes de poids, ce qui ne met d'avoir de nombreux recouvrements et de comparer les divers écrans à un écran étalon initial. Nous avons pris, pour celui-ci, un écran d'aluminium extra pur,

laminé avec précision ⁽¹⁾ et dont l'épaisseur constante sur toute la surface soumise au rayonnement X à $0,5\ \mu$ près, avait été très soigneusement mesurée :

$$x = 0,04990\text{ cm.}$$

Sa densité est

$$\rho = 2,700$$

(Ces deux mesures ont été faites au service des étalons du Laboratoire d'Essais). Nous avons pris, pour coefficient d'absorption de l'aluminium, le nombre donné par Allen,

$$\mu_{Al} = 49,0$$

pour la longueur d'onde caractéristique $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54\ \text{\AA}$). Ceci donne donc, pour cet écran, une absorption

$$\mu_p x = 6,6018.$$

Comme écrans secondaires, nous avons utilisé des écrans formés de plusieurs couches de cellophane d'environ $0,1\text{ mm}$ d'épaisseur. Nous avons constitué la série suivante :

(1₁), (1₂), (1₃), (2₀), (2₁), (2₂), (5₀), (5), (10₀), (10₁), (10₂), (20) et un écran que nous appelons A et qui contient 30 épaisseurs de cellophane. Nous définissons arbitrairement une cellophane comme $1/30^{\circ}$ de cet écran, et nous affectons à chacun des écrans ci-dessus un nombre n représentant ainsi son épaisseur, ou mieux son absorption. Avec ces écrans, nous avons constitué les combinaisons indiquées au Tableau II où $\Sigma(10)$ représente les écrans

$$(5) + (2_1) + (2_2) + (1_1)$$

et $\Sigma(5)$ les écrans

$$(2_1) + (2_2) + (1_1).$$

Avant et après chacune des mesures correspondant à l'une de ces combinaisons d'écrans, nous avons repéré l'absorption de l'écran A et de la combinaison A + (1₃); par interpolation des positions N de la vis pour ces deux mesures et pour la mesure de la combinaison envisagée (fig. 18), nous avons déduit la valeur de n lui correspondant, qui est indiquée dans le Tableau II.

De ce système d'équations, on tire les valeurs de n correspondant à chaque écran indiquées au Tableau III.

(1) Nous tenons à remercier ici la Compagnie des Compteurs qui a bien voulu laminier spécialement pour nous une série de plaquettes d'aluminium d'épaisseurs diverses.

Enfin, en comparant l'écran d'aluminium aux cellophanes, on a obtenu

$$\mu p x_{[Al]} = 6,6018 = \mu p x(55,32) \text{ cellophane};$$

donc, l'absorption de 1 cellophane est

$$\mu p_{n=1} = 0,1195.$$

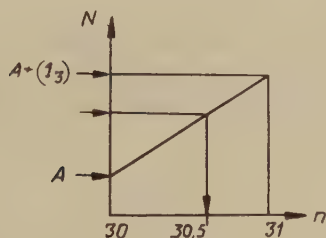


Fig. 18.

TABLEAU II.

ÉCRANS.	n.
(20) + (10 ₁).....	30,50
(20) + (10 ₂).....	30,64
(20) + Σ(10).....	30,33
(10 ₁) + (10 ₂) + Σ(10).....	30,36
(10 ₀) + (10 ₂) + Σ(10).....	30,89
(10 ₀) + (10 ₁) + Σ(10).....	30,81
(10 ₀) + (10 ₁) + (10 ₂).....	31,11
(10 ₀) + (20).....	31,08
(20) + (5 ₀) + (5).....	30,72
(20) + (5 ₀) + Σ(5).....	30,78
(20) + (5) + Σ(5).....	30,35
(20) + (5) + (2 ₀) + (1 ₁) + (1 ₂) + (1 ₃).....	30,52
(20) + (5) + (2 ₀) + (2 ₁) + (1 ₃).....	30,57
(20) + (5) + (2 ₀) + (2 ₂) + (1 ₃).....	30,46
(20) + (5) + (2 ₀) + (2 ₂) + (1 ₂).....	30,47
(20) + (5) + (2 ₀) + (2 ₁) + (1 ₂).....	30,56
(20) + (5) + (2 ₀) + (2 ₁) + (1 ₁).....	30,56
(20) + (5) + (2 ₀) + (2 ₂) + (1 ₁).....	30,44
(20) + (5) + (2 ₀) + (1 ₁) + (1 ₂) + (1 ₃).....	30,51

TABLEAU III.

Écran.	n.	Écran.	n.
A.....	30	(2 ₁).....	2,035
(20).....	20,37	(2 ₂).....	1,927
(10 ₁).....	10,13	(1 ₁).....	0,982
(10 ₂).....	10,27	(1 ₂).....	0,998
(5).....	4,950	(1 ₃).....	0,998

Pour les mesures, on évaluera les nombres (p) et (p + 1) de cellophanes dont l'absorption encadre

celle de l'échantillon examiné et l'on interpolera d'après les graduations de la vis micrométrique correspondant à ces deux valeurs; on aura ainsi le nombre n correspondant à l'échantillon et son absorption sera donnée par

$$\mu p x = n \times 0,1195.$$

Connaissant l'épaisseur et la densité, ou la masse par unité de surface de l'échantillon, on en déduira son coefficient d'absorption.

De même, s'il s'agit d'un corps dont on connaît le coefficient d'absorption, si ce corps est pur, on pourra déterminer son épaisseur ou si son épaisseur est connue, on pourra en vérifier la pureté et même doser le pourcentage de l'impureté, si sa nature est connue.

9. Exemple de mesure.

Nous allons matérialiser par un exemple concret, la méthode employée pour nos mesures : prenons le cas de la mesure du coefficient d'absorption du nitrobenzène (formule brute $C_6H_5NO_2$) pour la longueur d'onde $CuK\alpha$.

Nous avons pris comme récipient devant contenir le nitrobenzène, une cuve en acier inoxydable, d'épaisseur $x = 0,2895$ cm, fermée par deux lames de quartz mince. Une première série de mesures nous permet de déterminer l'absorption due aux fenêtres de la cuve.

Le Tableau IV donne les valeurs de (N), c'est-à-dire le repère porté sur la vis micrométrique de réglage de la chambre; (10) représente l'écran composé de 10 épaisseurs de cellophane auquel correspond un nombre $n = 10,13$ comme défini précédemment; (27), (28) représentent les combinaisons d'écrans dont les valeurs respectives sont : $n_1 = 27,35_5$ et $n_2 = 28,33$.

TABLEAU IV.

Absorbant.	N,
Cuve vide + (10).....	20,45
(27).....	19,42
(28).....	21,42
Cuve vide + (10).....	20,45

Pour faire une lecture de N, à l'aide de l'obturateur, on démasque le faisceau de rayons X pendant une fraction de seconde, et l'on repère le sens de la déviation du spot du galvanomètre, on tourne

la vis micrométrique dans le sens voulu jusqu'à ce que la déviation du spot soit nulle quand on fait passer les rayons X dans l'appareil. Ici, comme absorbant, on a adjoint à la cuve vide un écran de cellophane de façon que l'absorption totale soit dans les limites du rapport de sensibilité des deux chambres. On remplace ensuite cet absorbant par un autre, composé uniquement de cellophanes dont l'absorption soit légèrement inférieure, on repère N, puis on ajoute 1 cellophane et l'on repère à nouveau N.

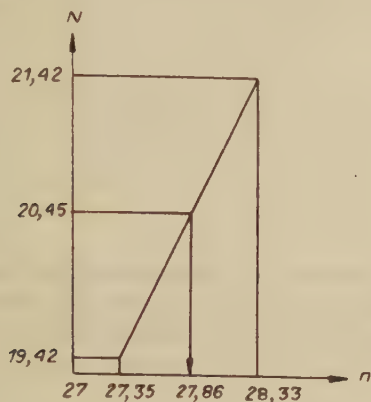


Fig. 19.

L'interpolation par le graphique (fig. 19) nous donne pour l'absorption due aux fenêtres de la cuve

$$n_0 = 27,86 - 10,13 = 17,73.$$

La deuxième série de mesures, avec la cuve pleine, nous a donné les résultats indiqués au Tableau V où, aux combinaisons d'écrans (35) et (36) correspondent respectivement $n_1 = 34,95$ et $n_2 = 35,93$; à l'absorption par le nitrobenzène correspond donc le nombre

$$n = 35,93 - n_0 = 18,20,$$

son absorption est donc

$$\mu x = 18,20 \times 0,1195.$$

TABLEAU V.

Absorbant.	N.
Cuve pleine nitrobenzène.....	30,33
(35).....	29,43
(36).....	30,34
Cuve pleine nitrobenzène.....	30,33

La mesure a été faite à la température de 20,0°C; la densité de l'échantillon à cette température étant

$$\rho = 1,203,$$

et son épaisseur

$$x = 0,2895 \text{ cm},$$

on a

$$\mu = \frac{18,20 \times 0,1195}{1,203 \times 0,2895} = 6,245$$

Les coefficients d'absorption massiques que nous avons adoptés d'après nos mesures pour les éléments contenus dans le nitrobenzène étant

$$\mu_C = 4,28; \quad \mu_H = 0,70; \quad \mu_O = 11,25; \quad \mu_N = 7,10.$$

La loi d'additivité donne

$$\begin{aligned} \mu_{C_6H_5NO_2} = \frac{1}{123} [6 \times (4,28 \times 12) \\ + 5 \times 0,7 + (14 \times 7,10) \\ + 2(11,25 \times 16)] = 6,269. \end{aligned}$$

L'erreur relative sur notre mesure est donc

$$\frac{\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{th}}}{\mu_{\text{th}}} = \frac{6,245 - 6,269}{6,269} = -0,0038, \quad \text{soit } 4\text{‰}.$$

CHAPITRE III.

APPLICATION A LA MESURE DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION DES LIQUIDES.

Envisageant l'utilisation de notre appareil pour l'analyse des corps organiques, nous avons déterminé, par cette première série d'expériences, les coefficients d'absorption de l'hydrogène, du carbone, de l'azote et de l'oxygène, pour les longueurs d'onde $K\alpha$ du cuivre et du molybdène. Nous avons ensuite établi une méthode permettant la recherche des impuretés dans les corps organiques.

1. Mesures effectuées sur les hydrocarbures.

Ces mesures nous ont permis de déterminer les coefficients d'absorption massiques du carbone et de l'hydrogène.

Les hydrocarbures ont une formule chimique brute de la forme

$$(III.1) \quad C_n H_p.$$

Si la loi d'additivité énoncée au Chapitre I est exacte, le coefficient d'absorption massique d'un hydrocarbure sera donné par la relation

$$(III.2) \quad \mu_{C_n H_p} = \frac{1}{12n + p} [12n \mu_C + p \mu_H].$$

Mais on peut encore écrire la formule brute d'un hydrocarbure sous la forme

$$(III.3) \quad n\left(\text{CH}_{\frac{\rho}{n}}\right) = n(\text{CH}_x), \quad \text{en posant } x = \frac{\rho}{n}.$$

La relation (III.2) s'écrit alors

$$(III.4) \quad \mu_{n(\text{CH})_x} = \mu_{\text{CH}_x} = \frac{1}{12 + x} [12\mu_{\text{C}} + x\mu_{\text{H}}];$$

μ_{C} et μ_{H} étant des constantes, la courbe représentant les valeurs de μ_{CH_x} en fonction de x est une hyperbole.

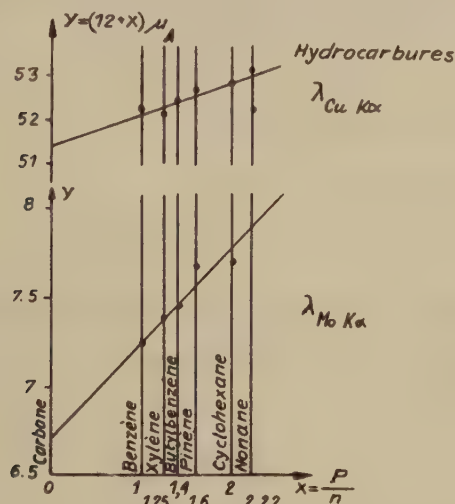


Fig. 20.

On peut remplacer cette courbe par une droite en prenant comme ordonnée

$$Y = (12 + x)\mu_{\text{CH}_x}.$$

L'équation de cette droite est alors

$$(III.5) \quad Y = 12\mu_{\text{C}} + x\mu_{\text{H}};$$

son ordonnée à l'origine nous donnera μ_{C} et sa pente μ_{H} .

Nous avons tracé les droites (fig. 20) donnant les écarts minima avec une série de valeurs expérimentales déterminées à partir de mesures sur des hydrocarbures d'une très grande pureté ⁽¹⁾ pour les longueurs d'onde $\text{CuK}\alpha$ et $\text{MoK}\alpha$.

Les valeurs des coefficients d'absorption massiques du carbone et de l'hydrogène déduites de ces droites sont données au Tableau VI.

TABLEAU VI.

λ_{A}	μ_{H}	μ_{C}
1,54	0,69	4,28
0,71	0,53	0,56

Dans le Tableau VII, nous avons donné des valeurs expérimentales (μ_{exp}) du coefficient d'absorption, les valeurs (μ_{th}) calculées à l'aide de l'équation (III.2) et l'erreur relative $\Delta\%$ entre ces deux valeurs,

$$(III.6) \quad \Delta\% = \frac{\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{th}}}{\mu_{\text{th}}} \times 1000.$$

On voit que dans toutes ces mesures, sauf 2, l'erreur est inférieure à 4 %. L'erreur élevée dans la mesure sur le pinène provient d'une oxydation du produit entre les expériences faites avec les rayonnements $\text{CuK}\alpha$ et $\text{MoK}\alpha$.

Nous remarquons d'après les valeurs du Tableau VI que le rapport des coefficients d'absorption massiques

⁽¹⁾ Nous remercions ici les Laboratoires de Chimie de l'École Normale Supérieure et de la Sorbonne, ainsi que la maison « Rhône-Poulenc » qui nous ont généreusement donné les échantillons qui nous étaient nécessaires pour toutes ces mesures sur les composés organiques.

TABLEAU VII.

Corps.	Formule brute.	x.	$\text{Cu K}\alpha$.			$\text{Mo K}\alpha$.		
			μ_{exp} .	μ_{th} .	$\Delta\%$.	μ_{exp} .	μ_{th} .	$\Delta\%$.
Benzène.....	C_6H_6	1,00	4,02	4,00 ₄	+4,0	0,556 ₃	0,557 ₇	-2,5
Xylène.....	C_8H_{10}	1,25	3,93	3,94 ₁	-2,8	0,558 ₃	0,557 ₂	+2,0
Butylbenzène.....	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	1,40	3,90	3,90 ₅	-1,3	0,556 ₀	0,556 ₉	-1,6
Pinène.....	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	1,60	3,87	3,85 ₈	+3,1	0,563 ₃	0,556 ₅	+12
Cyclohexane.....	C_6H_{12}	2,00	3,77	3,76 ₇	+0,8	0,550 ₃	0,555 ₇	-9,4
Nonane.....	C_9H_{20}	2,22	3,73	3,71 ₉	+3,0	0,555 ₇	0,555 ₃	+0,7

du carbone et de l'hydrogène varie considérablement avec la longueur d'onde employée.

Nous avons vu au Chapitre I [équation (I.9)] que le coefficient d'absorption massique μ peut être considéré comme étant la somme de deux coefficients τ et σ , le coefficient τ correspondant à l'absorption vraie et le coefficient σ à la diffusion. Ce dernier coefficient se décompose lui-même en

$$(III.7) \quad \sigma = \sigma_1 + \sigma_2,$$

σ_1 et σ_2 , correspondant respectivement à la diffusion cohérente et à la diffusion Compton. Or ces coef-

ficients σ_1 et σ_2 peuvent se calculer d'après les formules

$$(III.8) \quad \sigma_1 = \frac{2\pi e^4}{m^2 c^4} \int_0^\pi \frac{1 + \cos^2 \Phi}{2} \sin \Phi \left(\sum f_n \right)^2 d\Phi,$$

$$(III.9) \quad \sigma_2 = \frac{2\pi e^4}{m^2 c^4} \int_0^\pi \frac{1 + \cos^2 \Phi}{2} \sin \Phi \left(Z - \sum f^2 \right) \times \left(\frac{1}{1 + \frac{0,0243}{\lambda} (1 - \cos \Phi)} \right)^2 d\Phi.$$

et les tables données dans le livre de Compton et Allison, *X-rays in Theory and Experiment*.

TABLEAU VIII.

$\lambda.$	0.71 Å.				1.54 Å.			
	$\mu.$	$\tau.$	$\sigma_1.$	$\sigma_2.$	$\mu.$	$\tau.$	$\sigma_1.$	$\sigma_2.$
H %	0,53 100	0,173 33	0,010 2	0,347 65	0,69 100	0,323 47	0,033 5	0,334 48
C %	0,56 100	0,35 63	0,062 ₅ 11	0,143 26	4,28 100	3,95 ₇ 93	0,187 4	0,136 3

Le coefficient τ se déduit par différence entre la valeur expérimentale de μ et la valeur théorique de $(\sigma_1 + \sigma_2)$

$$(III.10) \quad \tau = \mu - (\sigma_1 + \sigma_2).$$

Le Tableau VIII donne la valeur de ces coefficients et leur importance relative en pour 100 (μ étant pris égal à 100).

On voit que pour l'hydrogène, la partie du coefficient d'absorption correspondant à l'absorption vraie est faible par rapport à la partie relative à la diffusion, alors que pour le carbone, c'est l'absorption vraie qui est le facteur prépondérant.

2. Détermination de la formule brute d'un hydrocarbure.

On peut utiliser, à cet effet, les graphiques représentés figure 20, de la façon suivante.

Supposons que nous ayons mesuré le coefficient d'absorption massique μ_A d'un corps A ne contenant que du carbone et de l'hydrogène, nous traçons sur un papier-calque, à la même échelle que le graphique, la droite représentant $Y = (12 + x)\mu_A$ en fonction de x ; en superposant ce calque au

graphique, le point d'intersection des deux droites nous donnera la valeur de $x = \frac{p}{n}$ correspondant à la formule brute du corps A: $n(\text{CH}_x)$, avec une précision de l'ordre de quelques unités pour 100.

3. Mesures effectuées sur des composés oxygénés.

Ces mesures nous ont permis, d'une part, de vérifier les valeurs des coefficients μ_C et μ_H obtenus précédemment, d'autre part, de mesurer le coefficient d'absorption massique de l'oxygène.

La formule brute des composés ternaires contenant de l'hydrogène, du carbone et de l'oxygène peut s'écrire

$$(III.11) \quad q(\text{C}_n\text{H}_p\text{O});$$

l'absorption étant indépendante du coefficient q , celui-ci n'intervient pas dans nos mesures. Le coefficient d'absorption massique du composé est donné par

$$(III.12) \quad \mu_{\text{C}_n\text{H}_p\text{O}} = \frac{1}{12n + p + 16} [12n\mu_C + p\mu_H + 16\mu_O].$$

En posant

$$(III.13) \quad M = 12n + p + 16$$

le coefficient d'absorption massique de l'oxygène sera déduit de la valeur expérimentale de μ par la formule

$$(III.14) \quad \mu_0 = \frac{1}{16} [M\mu_{C_nH_pO} - (12n\mu_C + p\mu_H)].$$

En prenant la moyenne des résultats donnés par toutes nos mesures, on obtient pour coefficient de l'oxygène, les valeurs indiquées Tableau IX.

TABLEAU IX.

$\lambda \text{ Å} \dots\dots$	0,71	1,54
$\mu_0 \dots\dots$	1,22	11,25

Nous avons consigné sur le Tableau X les valeurs expérimentales des coefficients d'absorption massiques de corps extrêmement purs et l'erreur entre ces valeurs expérimentales et les valeurs théoriques obtenues en appliquant la loi d'additivité avec les coefficients donnés aux Tableaux VI et IX. On voit que les plus grands écarts entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales sont de 4 ‰.

4. Application à la détermination de la formule brute C_nH_pO d'un composé ternaire.

Avec les données des Tableaux VI et IX, nous avons construit deux abaques (fig. 21 et 22) donnant la valeur de μ en fonction de n pour différentes valeurs du paramètre p , l'un pour la longueur d'onde 1,54 Å, l'autre pour la longueur d'onde 0,71 Å.

Ces abaques représentent graphiquement la formule (III.12) que l'on peut écrire

$$(III.15) \quad 12(\mu - \mu_C)n + (\mu - \mu_H)p = 16(\mu_0 - \mu),$$

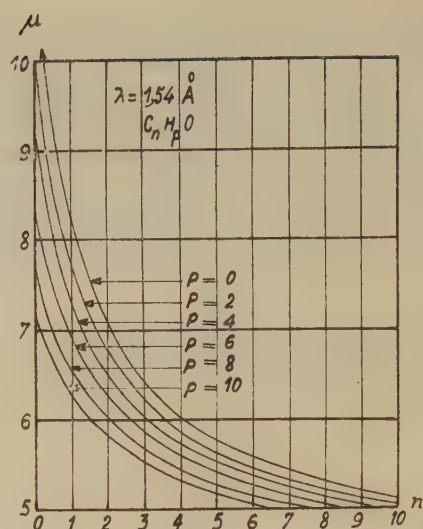


Fig. 21.

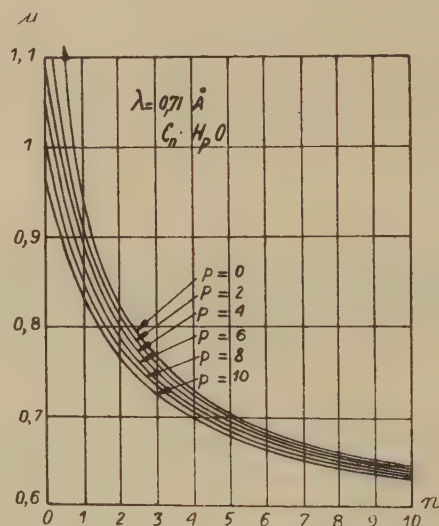


Fig. 22.

TABLEAU X.

Corps.	Formule brute.	Cu Kα.			Mo Kα.		
		$\mu_{exp.}$	$\mu_{th.}$	$\Delta \text{ ‰}$	$\mu_{exp.}$	$\mu_{th.}$	$\Delta \text{ ‰}$
Éther anhydre	$C_4H_{10}O$	5,30 ₈	5,30 ₂	+1	0,698 ₆	0,699	0
Alcool méthylique.....	CH_4O	7,32 ₆	7,31 ₆	+1,5	0,889 ₄	0,886	+4
Furfurol.....	$C_5H_4O_2$	6,46 ₂	6,45 ₄	+1,5	—	0,779	—
Diéthylcétone.....	$C_5H_{10}O$	5,14 ₀	5,15 ₉	—4	—	0,679	—
Alcool butylique n.....	$C_4H_{10}O$	5,31 ₈	5,30 ₂	+3	0,699 ₄	0,699	0
Acétone.....	C_3H_6O	5,85 ₇	5,83 ₁	+4	0,735 ₉	0,739	—3
Méthyléthylcétone.....	C_4H_8O	5,44 ₀	5,43 ₀	+2	0,706 ₆	0,703	+4

en appelant μ le coefficient d'absorption massique du composé de formule brute (C_nH_pO).

Si nous avons expérimentalement deux valeurs μ_1 et μ_2 du coefficient d'absorption pour des longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , nous aurons un système de deux équations comme (III.15) à deux inconnues n et p , de la forme

$$(III.16) \quad \begin{cases} A_1 n + B_1 p = C_1, \\ A_2 n + B_2 p = C_2, \end{cases}$$

où

$$A = 12(\mu - \mu_C), \quad B = (\mu - \mu_H), \quad C = 16(\mu_O - \mu)$$

qui nous permettra de déterminer n et p et d'obtenir ainsi la formule brute cherchée.

Les solutions sont données par

$$n = \frac{1}{\Delta}(C_1 B_2 - B_1 C_2), \quad p = \frac{1}{\Delta}(A_1 C_2 - C_1 A_2)$$

où

$$\Delta = (A_1 B_2 - A_2 B_1).$$

Prenons un exemple concret, les mesures que nous avons faites pour l'acétone et cherchons la formule brute par cette méthode. Nous avons

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 1,54 \text{ Å}, & A_1 &= 12(5,857 - 4,28) = 18,924, \\ & & B_1 &= (5,857 - 0,69) = 5,167, \\ & & C_1 &= 16(11,25 - 5,857) = 86,288; \\ \lambda_2 &= 0,71 \text{ Å}, & A_2 &= 12(0,736 - 0,56) = 2,112, \\ & & B_2 &= (0,736 - 0,53) = 0,206, \\ & & C_2 &= 16(1,22 - 0,736) = 7,744; \\ & & \Delta &= -7,0144. \end{aligned}$$

d'où

$$n = \frac{22,24}{7,01} = 3,2, \quad p = \frac{35,69}{7,01} = 5,1.$$

A l'aide des abaques, on obtient ces résultats sans calculs, en procédant de la façon suivante : on superpose à l'un des abaques une feuille de papier-calque sur laquelle on prend comme coordonnées n et p , l'échelle des n étant la même que celle de l'abaque, l'échelle des p quelconque, on a ainsi une droite représentant une des équations (III.16); reportant ensuite le calque sur l'autre abaque, on obtient une deuxième droite, l'intersection de ces deux droites donne les valeurs de n et p cherchées (fig. 23).

On voit que si cette méthode nous donne la valeur de n avec une assez bonne précision, il n'en est pas de même pour la valeur de p ; en effet, l'absorption par l'hydrogène et sa masse étant très faibles, la précision de la mesure n'est pas grande.

Toutefois, cette méthode permet de contrôler les résultats obtenus par d'autres procédés ou de vérifier le degré de pureté d'un corps connu, car

l'impureté a , en général, un coefficient d'absorption très différent de celui de la substance étudiée, et est ainsi très facilement décelable par cette méthode.

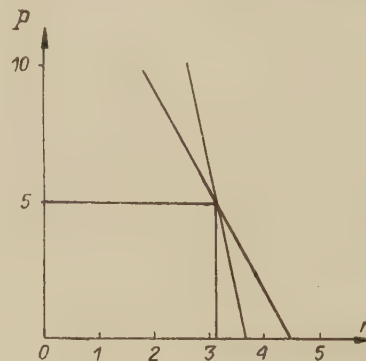
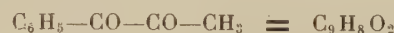


Fig. 23.

A titre d'exemple, prenons le cas du dosage de la phénylméthylidécétone



considérée comme impureté dans le benzylméthylcétone



les coefficients d'absorption massiques sont :

$$\mu_{C_9H_8O_2} = 5,593, \quad \mu_{C_9H_{10}O} = 4,845$$

calculés d'après les valeurs obtenues précédemment pour μ_C , μ_H et μ_O .

Le coefficient d'absorption massique du mélange contenant 1 % de l'impureté sera

$$\mu = \frac{99 \times 4,845 + 5,593}{100} = 4,852,$$

on voit que la méthode permet de déceler facilement cette impureté à 2 % près.

5. Mesures sur les composés azotés.

Des mesures sur divers composés organiques liquides contenant de l'azote, nous ont permis de déterminer la valeur du coefficient d'absorption massique de l'azote pour les longueurs d'onde 0,71 et 1,54 Å. Les valeurs moyennes obtenues sont données au Tableau XI.

TABLEAU XI.

$\lambda \text{ Å} \dots\dots$	0,71	1,54
$\mu_N \dots\dots$	0,89	7,10

TABLEAU XII.

Corps.	Formule brute.	Cu K α .			Mo K α .		
		$\mu_{\text{exp.}}$	$\mu_{\text{th.}}$	$\Delta \text{ ‰}$	$\mu_{\text{exp.}}$	$\mu_{\text{th.}}$	$\Delta \text{ ‰}$
Pyridine.....	C ₅ H ₅ N	4,56 ₀	4,55 ₂	+2	0,62 ₀	0,61 ₇	+5
Aniline.....	C ₆ H ₇ N	4,43 ₁	4,43 ₄	—1	0,60 ₄	0,60 ₆	—3
Dibenzylamine.....	C ₁₄ H ₁₅ N	4,19 ₈	4,20 ₇	—2	0,58 ₀	0,58 ₂	—1
Nitrobenzène.....	C ₆ H ₅ NO ₂	6,24 ₅	6,26 ₈	—4	0,76 ₈	0,76 ₈	0

6. Mesures sur l'eau.

D'après la loi d'additivité, on devrait avoir

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{18} (2\mu_{\text{H}} + 16\mu_{\text{O}}),$$

ce qui, avec les coefficients trouvés précédemment, nous donnerait les μ_{th} indiqués au Tableau XIII. Nous avons reporté sur le même tableau les valeurs expérimentales obtenues avec les deux longueurs d'onde 0,71 et 1,54 Å. On voit que, dans les deux cas, la valeur expérimentale est plus faible que la valeur théorique, la différence étant, dans les deux cas, de 1 ‰, donc nettement plus grande que les erreurs expérimentales que nous avons rencontrées jusqu'ici.

TABLEAU XIII.

	0,71 Å.			1,54 Å.		
	$\mu_{\text{exp.}}$	$\mu_{\text{th.}}$	$\Delta \text{ ‰}$	$\mu_{\text{exp.}}$	$\mu_{\text{th.}}$	$\Delta \text{ ‰}$
H ₂ O	1,13	1,14	—11	9,98	10,08	—10

L'hypothèse d'une impureté dans l'eau employée est à rejeter, car nous avons fait des expériences répétées avec différentes eaux et qui ont toutes donné des résultats concordants.

D'ailleurs, la présence de sels dissous dans l'eau donnerait un coefficient d'absorption plus élevé

et non plus faible que le coefficient théorique, et, d'autre part, il ne pouvait y avoir de gaz, puisque nous utilisons de l'eau bi-distillée bouillie.

7. Mesures sur des solutions aqueuses d'alcool éthylique.

Pour nous rendre compte si la différence signalée plus haut existait réellement, ou bien était due à une erreur expérimentale dont la cause nous avait échappé, nous avons fait une série de mesures sur diverses solutions aqueuses d'alcool éthylique de titre connu, avec le rayonnement de longueur d'onde 1,54 Å.

Les résultats de ces mesures sont représentés Tableau XIV où P est le pourcentage en poids d'alcool dans le mélange et μ la valeur expérimentale trouvée pour le coefficient d'absorption. La courbe (fig. 24) représente graphiquement ces résultats, elle montre que la droite moyenne de toutes les mesures ne passe pas par le point théorique $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 10,08$; par contre, elle passe bien par la valeur théorique calculée pour l'alcool éthylique absolu (6,24).

Voyons si l'on peut expliquer ce phénomène par l'ionisation des atomes dans la molécule d'eau. Nous avons vu, page 34, que l'on pouvait seulement calculer les coefficients σ_1 et σ_2 correspondant à la diffusion. Si l'on suppose que le coefficient τ correspondant à l'absorption vraie n'est pas affecté par l'ionisation (saut dans le cas de l'ion hydrogène H⁺

TABLEAU XIV.

P	73,12	63,38	57,40	45,76	36,95	31,47	23,67	19,18	0
μ	7,247	7,545	7,832	8,269	8,624	8,751	9,053	9,235	9,980

où l'absence d'électron le rend nul), on trouve une différence très faible entre $\mu_{H,0}$ et $\mu_{2H+1,0}$, de l'ordre de 2 ‰ qui ne peut expliquer la différence trouvée. Toutefois, le manque de précision de ces calculs ne nous permet pas de conclure au sujet de cette anomalie.

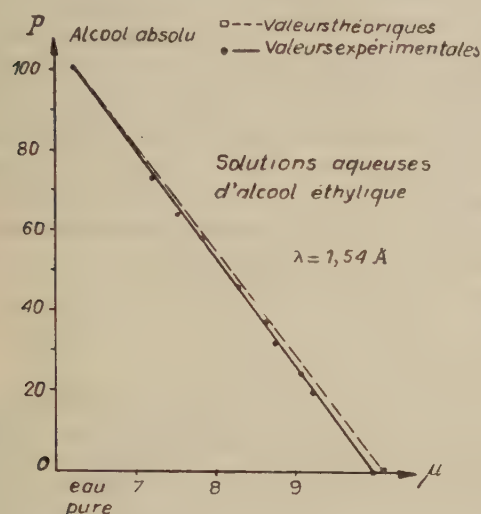


Fig. 24.

8. Le Tableau XV représente les valeurs des coefficients d'absorption massiques pour l'hydrogène, le carbone, l'azote et l'oxygène donnés par :

Allen (colonne A).

Bragg (colonne B).

Obtenus par nous (colonne C).

TABLEAU XV.

	0,71 Å.			1,54 Å.		
	A.	B.	C.	A.	B.	C.
H . . .	0,435	—	0,53	0,48	—	0,69
C . . .	0,605	0,70	0,56	4,52	5,50	4,28
N . . .	0,870	1,10	0,89	7,40	8,51	7,10
O . . .	1,22	1,50	1,22	11,16	12,7	11,25

CHAPITRE IV.

APPLICATIONS DIVERSES.

A. Mesure des coefficients d'absorption des solides.

Contrairement à ce qui a lieu dans les mesures sur les liquides, la principale difficulté rencontrée

dans les mesures sur les solides est la mesure de l'épaisseur. En effet, il faut utiliser des lames très minces à cause de la grande valeur de l'absorption, on a donc une erreur relative très grande sur la mesure de l'épaisseur.

1. *Carbone.* — Nous avons essayé d'obtenir le coefficient d'absorption massique du carbone, en prenant comme échantillon du charbon de sucre, en poudre finement pulvérisée puis agglomérée, nous n'avons pas obtenu d'échantillon suffisamment homogène pour pouvoir faire des mesures précises.

2. *Lames minces d'alliages.* — On peut appliquer la méthode à la mesure de la composition d'une lame mince d'épaisseur connue d'un alliage binaire.

Nous avons fait des mesures sur un alliage aluminium-fer (la proportion de fer dans l'aluminium étant de l'ordre de 1 %) en cinq points différents d'une feuille laminée de cet alliage.

Si x est l'épaisseur de la lame au point où l'on fait la mesure p_{Al} et p_{Fe} les poids d'aluminium et de fer par unité de surface, on a la relation

$$(IV.1) \quad \frac{p_{Al}}{\rho_{Al}} + \frac{p_{Fe}}{\rho_{Fe}} = x,$$

où ρ_{Al} et ρ_{Fe} sont respectivement les densités de l'aluminium et du fer; cette hypothèse n'est valable qu'en première approximation, puisqu'elle suppose qu'il n'y a pas contraction. Comme

$$\rho_{Al} = 2,70 \quad \text{et} \quad \rho_{Fe} = 7,88,$$

la relation (IV.1) peut s'écrire

$$(IV.2) \quad p_{Al} = 2,70 \left(x - \frac{p_{Fe}}{7,88} \right) = 2,70x - 0,3425 p_{Fe}.$$

Les coefficients d'absorption massiques de l'aluminium et du fer pour la longueur d'onde 1,54 Å étant respectivement

$$\mu_{Al} = 49,0 \quad \text{et} \quad \mu_{Fe} = 328;$$

(d'après Allen)

l'absorption en un point sera

$$(IV.3) \quad \mu \rho x = \mu_{Al} p_{Al} + \mu_{Fe} p_{Fe};$$

les équations (IV.2) et (IV.3) donnent

$$(IV.4) \quad p_{Fe} = \frac{\mu x \rho - 132,3x}{311,33};$$

$\mu \rho x$ est déterminé expérimentalement (mesure de l'absorption) ainsi que x (mesure de l'épaisseur au point considéré avec un micromètre *Solex*).

Nous avons reporté au Tableau XVI les proportions en poids de fer dans l'alliage étudié, calculées par la méthode que nous venons d'indiquer. On voit toute l'importance de ces mesures qui permettent l'étude du phénomène de ségrégation dans les alliages binaires.

TABLEAU XVI.

Point examiné.	1.	2.	3.	4.	5.
Épais. x cm	0,0172	0,0168	0,0168	0,0170	0,0172
$\mu\rho x$	2,464	2,347	2,388	2,408	2,452
Poids en g de Fe dans 100 g d'alliage	1,31	0,87	1,17	1,11	1,23

3. *Comparaison d'une lame d'aluminium laminé et d'une lame d'aluminium coulé.* — Les mesures faites sur une lame à faces parallèles d'aluminium extra pur d'épaisseur constante donnent une absorption qui ne varie pas quand on déplace l'échantillon.

Au contraire, une lame d'aluminium extra-pur coulé dont les faces avaient été rectifiées pour qu'elles soient bien parallèles nous a donné une absorption différente suivant le point où l'on fait la mesure.

De la mesure de l'absorption $A = \mu\rho x$ nous avons déduit la densité locale $\rho_0 = \frac{A}{\mu x}$ ou encore l'épaisseur réelle d'aluminium en ce point $x_0 = \frac{A}{\mu\rho}$, la différence entre l'épaisseur apparente mesurée au micromètre Solex et cette épaisseur réelle représente la place occupée dans le lingot par des micro-soufflures provenant de la porosité due à la coulée.

Les résultats sont représentés par le graphique (fig. 25) où la droite en pointillé représente l'épaisseur

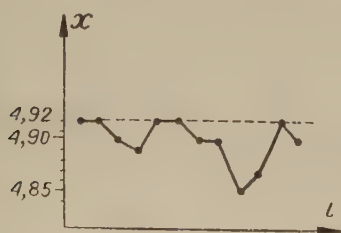


Fig. 25.

apparente mesurée et la courbe en trait plein l'épaisseur déduite des mesures d'absorption, c'est-à-dire celle sur laquelle on peut réellement compter pour le calcul des efforts que pourrait subir une telle pièce.

Pour les mesures des coefficients d'absorption, il faut connaître avec précision (de l'ordre de 1 %) le poids par unité de surface; alors qu'avec les liquides cette condition est parfaitement réalisée, puisqu'on peut mesurer d'une façon très précise l'épaisseur de la cuve et la densité du liquide à la température à laquelle on fait la mesure; pour les solides ayant un coefficient d'absorption élevé, il est difficile d'obtenir cette précision sur la mesure de l'épaisseur d'une lame mince. On peut tourner cette difficulté si l'on a affaire à un corps homogène d'épaisseur constante (ce qu'on vérifie en déplaçant l'échantillon dans le faisceau) en mesurant les dimensions latérales de l'échantillon et en le pesant, mesures qui pourront être faites avec la précision requise.

B. Mesure des épaisseurs.

La mesure donne la valeur du produit $\mu\rho x$; si donc on a affaire à un corps homogène dont le coefficient d'absorption et la densité sont connus, on peut déduire de la mesure la valeur de l'épaisseur x en un point. On arrive par cette méthode à une très grande sensibilité. Ainsi, pour une bande d'aluminium extra-pur laminé de 0,25 mm d'épaisseur, une variation d'épaisseur de 1 μ se traduit par un déplacement du spot du galvanomètre de 4 cm. On peut donc apprécier facilement, dans ce cas, 1/10^e de micron, les mesures sont aussi précises qu'avec un micromètre pneumatique Solex.

D'autre part, les avantages de cette méthode sont les suivants :

1^o La surface explorée est petite, de l'ordre de $2 \times 0,2$ mm grâce au fait que l'échantillon est placé très près du point de focalisation des rayons X. Ceci représente une surface bien plus faible que celle des palpeurs généralement utilisés dans les machines à mesurer;

2^o Dans le cas d'une mesure mécanique, la pression exercée par la machine peut, dans le cas de matières très tendres, influencer sur la valeur trouvée pour l'épaisseur. Ce n'est pas le cas ici, puisqu'on n'exerce aucune pression sur l'échantillon;

3^o On peut envisager une mesure continue en faisant déplacer le ruban d'un mouvement uniforme entre les deux chambres et en recevant le spot du galvanomètre sur un tambour enregistreur dont le mouvement est lié à celui de l'échantillon. On aura ainsi une courbe continue des variations d'épaisseur du ruban.

Cette méthode peut également s'appliquer à la détermination de l'épaisseur d'un dépôt de nature

connue sur une plaque de verre ou sur tout support peu absorbant, et dont l'absorption aura été mesurée au préalable. C'est le cas par exemple, de la dorure, de l'argenture ou de l'aluminure.

Ces mesures peuvent servir aussi au contrôle de l'épaisseur des échantillons destinés à des examens radiocristallographiques.

En effet, on sait que l'épaisseur optimum d'un échantillon devant servir à l'obtention d'un diagramme de rayons X par transmission est donnée par la formule

$$(IV.5) \quad x = \frac{1}{\mu p},$$

qui correspond au maximum de la fonction

$$(IV.6) \quad J = \mu p x e^{-\mu p x},$$

qui a lieu pour

$$\mu p x = 1.$$

Dans ce cas, l'intensité transmise est $\frac{I_0}{e}$, soit environ 1/3 du rayonnement incident. Il suffit de mesurer l'absorption par l'échantillon pour la longueur d'onde que l'on utilisera pour l'examen radiocristallographique.

C. Mesure des noircissements photographiques.

La méthode peut également s'appliquer à la mesure du noircissement photographique d'une pellicule; elle présente l'avantage sur les méthodes généralement employées de procéder par mesure directe du poids d'argent qui se trouve en un point du film. Ainsi, dans les noirs, là où la mesure photométrique habituelle est absolument dépourvue de sensibilité, les mesures d'absorption sont encore très sensibles, jusqu'au moment où tout l'argent présent dans le film a été réduit.

Si μp_0 représente l'absorption par le film développé sans avoir été exposé à la lumière (c'est-à-dire le blanc du film) et μp l'absorption au point considéré, le poids d'argent réduit, rapporté à l'unité de surface, en ce point, sera donné par la formule

$$(IV.7) \quad p_{Ag} = \frac{\mu p - \mu p_0}{\mu_{Ag}},$$

μ_{Ag} étant le coefficient d'absorption massique de l'argent pour la longueur d'onde utilisée dans l'expérience.

Nous avons fait des mesures avec du film « Cristallix », en utilisant la longueur d'onde 1,54 Å, l'absorption par le film développé sans avoir été exposé, a donné

$$\mu p_0 = 0,253,$$

d'autre part,

$$\mu_{Ag} = 217 \quad (\text{d'après Allen}).$$

TABLEAU XVII.

	A.	B.	C.	D.	E.
μp	0,308	0,351	0,388	0,530	0,665
$p_{Ag} \text{ mg/cm}^2$..	0,254	0,452	0,622	1,28	1,90
δ	0,80	1,55	2,48	non mesurables	

Les résultats sont indiqués au Tableau XVII et reportés graphiquement figure 26 où δ est la

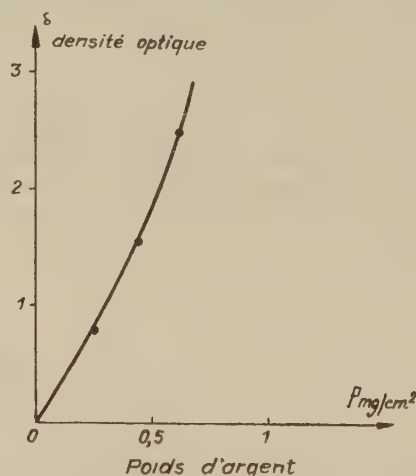


Fig. 26.

densité optique mesurée au microphotomètre ($\delta = \log_{10} \frac{x_0}{x}$ où x_0 est la déviation du spot pour le blanc et x la déviation pour la plage mesurée). Ces clichés, dont les deux derniers (D et E) ont déjà des noirs assez intenses pour n'être pas mesurables au microphotomètre, sont cependant loin de contenir tout l'argent qui existait sous forme de bromure d'argent avant l'exposition; en effet, une mesure avec un film non développé nous a donné les résultats suivants :

— Film cristallix non développé $\mu p = 1,328$;

— Film cristallix développé non exposé $\mu p_0 = 0,243$. (Ces deux films avaient été découpés dans la même feuille). L'absorption due au bromure d'argent pour la longueur d'onde 1,54 Å est donc

$$\mu p_{BrAg} = 1,328 - 0,243 = 1,075.$$

Comme le coefficient d'absorption massique du bromure d'argent est dans ce cas

$$\mu_{\text{BrAg}} = \frac{1}{187,8} (79,9 \times 89 + 107,9 \times 217) = 162,5;$$

(d'après Allen)

le poids de bromure d'argent présent dans l'émulsion par unité de surface est

$$P_{\text{BrAg}} = 6,62 \text{ mg/cm}^2.$$

Comme 187,8 g de BrAg correspondent à un poids de 107,9 g d'argent, le poids d'argent présent par unité de surface avant développement est

$$P_{\text{Ag}} = 3,80 \text{ mg/cm}^2.$$

On voit que la méthode photométrique, dont la sensibilité décroît quand le noircissement augmente ne permet de mesurer celui-ci que jusqu'à une proportion d'argent de 1 mg/cm², soit environ le quart de l'argent total contenu dans le film.

Notre méthode permet, au contraire, de mesurer jusqu'au noircissement total correspondant à la réduction de tout l'argent contenu dans le film. L'appareil peut donc être utilisé en microphotomètre en liant le mouvement du film à celui d'un tambour enregistrant les déplacements du spot du galvanomètre.

CONCLUSION.

Nous avons réalisé et mis au point un appareil commode, permettant de faire rapidement des mesures de coefficients d'absorption de rayons X, et nous avons montré quelques applications pratiques dans des domaines variés de la physique et de la chimie.

Cet appareil est facile à réaliser, les mesures ne sont ni longues, ni difficiles.

Nous avons vérifié expérimentalement pour des composés organiques que la loi habituellement admise d'additivité des coefficients d'absorption est vérifiée; toutefois, nous avons trouvé une anomalie dans le cas de l'eau où l'absorption n'est pas la somme de celle de l'hydrogène et de l'oxygène.

Les résultats que nous avons relatés ici montrent tout l'intérêt des mesures précises d'absorption et le domaine très varié de ses applications.

Nous croyons que cet appareil sera susceptible de rendre de nombreux services, aussi bien dans un laboratoire de recherches que dans un laboratoire industriel.

BIBLIOGRAPHIE.

1. COMPTON et ALLISON, *X rays in theory and experiment* (Appendice IX, p. 799 sqq., Mac Millan, London 1935).
2. Sir W.-H. BRAGG et W.-L. BRAGG, *The crystalline state* (vol. 1, p. 325-327, G. Bell et Sons, London 1933).
3. A. GUINIER, *La diffraction des rayons X aux très petits angles : application à l'étude de phénomènes ultramicroscopiques* (Annales de Physique, 11^e série, t. 12, septembre 1939, p. 161-237).
4. J.-H. WILLIAMS, *Phys. Rev.*, 44-146, 1933 (cité dans COMPTON, *op. cit.*, p. 520).
5. COMPTON et ALLISON, *Op. cit.*, p. 38 (d'après ULREY).
6. A. GUINIER, *Op. cit.*, p. 163-166.
7. H. G. J. MOSELEY et G. G. DARWIN, *Phil. Mag.*, 26, 1913, p. 211.
8. Y. H. WOO, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 10, 1924, p. 145.
9. A. GUINIER, *La Radiocristallographie*, p. 136 à 141 (Dunod, Paris 1945).
10. B. VODAR et M^{lle} L. DIVAN, *Société française de Physique*, 18, 1942, p. 12.
11. J. GILLOD, *C. R. Acad. Sc.*, t. 208, 3 avril 1939, p. 1080.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 décembre 1945.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
P. MONTEL.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
G. ROUSSY.

SECONDE THÈSE



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Diffraction des électrons par les cristaux.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 décembre 1945.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

P. MONTEL.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

G. ROUSSY.



Imp. GAUTHIER - VILLARS
55, Quai des Grands-Augustins, PARIS

125528

Dépôt légal, 1947, n° 295.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
125528 Quai des Grands-Augustins, 55.

Dépôt légal, imprimeur, n° 295